

## MOUSSES POLYURETHANNES, PROCEDES POUR L'OBTENTION DES MOUSSES ET UTILISATION DE CES MOUSSES

5

La présente invention concerne les mousses polyuréthannes notamment utilisées pour la fabrication d'articles moulés tels que des semelles pour différents types de chaussure.

Elle concerne plus particulièrement une mousse polyuréthanne de faible densité présentant des propriétés mécaniques adaptées pour l'application semelles de chaussures et encore plus particulièrement pour les semelles de chaussures de sport ou pour les chaussures à semelle plate-forme notamment portées par les femmes.

Les mousses en polyuréthanne sont utilisées dans de nombreuses applications et peuvent se classer en deux types, mousses rigides et mousses flexibles. Le domaine de la présente invention concerne les mousses polyuréthannes flexibles.

Une des importantes applications de ces mousses flexibles est la fabrication de semelles pour chaussures, notamment pour chaussures de sport, et chaussure pour femme du type plate-forme. 20 Plus particulièrement, les mousses polyuréthannes sont utilisées pour la fabrication d'une partie d'une semelle de chaussure appelée semelle intermédiaire ou semelle interne (plus généralement désignée par le terme anglais "mid sole")

Dans ces applications, la semelle doit présenter une bonne résistance à la déformation suite à 25 une compression, une dureté et une résistance à la déchirure élevée, mais également doit procurer un certain confort agréable pour l'utilisateur.

Il a déjà été proposé des mousses polyuréthannes adaptées pour ces applications. 30 Toutefois, pour obtenir un niveau de propriétés convenables, la mousse polyuréthanne doit présenter une densité de l'ordre de  $0,35 \text{ g/cm}^3$  au minimum ne permettant pas de produire des semelles de poids équivalents à celles obtenues avec un copolymère d'acétate de vinyle (EVA).

Il existe un problème de pouvoir réaliser des articles en mousse polyuréthanne de très faible 35 densité, pour obtenir des articles de poids équivalents à ceux obtenus avec l'EVA tout en conservant le niveau de propriétés des mousses polyuréthannes, propriétés qui ne peuvent être obtenues avec les semelles en EVA.

Un des buts de la présente invention est de proposer une nouvelle mousse à base de polyuréthane présentant des propriétés convenables pour les applications désirées notamment la fabrication de semelles intermédiaires et une densité faible par rapport aux mousse 5 polyuréthannes de l'art antérieur, pour ainsi permettre la fabrication d'articles de faible poids et de bonnes propriétés.

A cet effet, un des objets de l'invention est une mousse polyuréthane flexible obtenue par réaction entre un polyesterdiol et un composé diisocyanate caractérisée en ce qu'elle présente 10 une densité inférieure à 0,3 g/cm<sup>3</sup>, une dureté ASCHER C supérieure ou égale à 45 et une résistance à la compression sous charge inférieure ou égale à 12 %.

Avantageusement la mousse de l'invention présente une Contrainte à la rupture en traction supérieure ou égale à 18 kg/cm<sup>2</sup>.

Selon une caractéristique préférée, elle présente une résistance à la déchirure supérieure ou 15 égale à 2.5 kg/cm, et avantageusement un retrait au cours du moulage inférieur ou égal à 1.0 %.

Ces caractéristiques et propriétés sont déterminées par les méthodes décrites dans les normes suivantes :

- ❖ La densité appelée également densité apparente est déterminée selon la norme ASTM D3574(A), (Cellular plastics and rubbers – Determination of apparent density correspondant à 20 la norme ISO 845).
- ❖ La dureté est déterminée selon la norme NBR 14455 (Ascher C) ( Cellular materials, materials for soles and parts of shoes correspondant à la norme DIN 53543) avec un appareil dénommé DUROMETER Ascher C.
- ❖ La résistance à la déchirure de la mousse est déterminée selon la norme ASTM D 3574 (F)
- ❖ La contrainte à la rupture en traction. est déterminée selon la norme ASTM D 412
- ❖ L'allongement à la rupture est déterminé selon la norme ASTM D 412 (C) .
- ❖ Le retrait au cours du moulage est mesuré selon la norme SATRA TM 70 ( Heat shrinkage of cellular soiling).
- ❖ Déformation permanente sous charge (Compression set) est déterminée selon la norme 30 ASTM D 395 (B) ( Flexible cellular polymeric materials correspondant à la norme ISO 1856).

Selon une caractéristique préférée de l'invention, la densité de la mousse est comprise entre 0,1 g/cm<sup>3</sup> et 0,25 g/cm<sup>3</sup>, avantageusement entre 0,15 g/cm<sup>3</sup> et 0,23 g/cm<sup>3</sup> .

35 Selon une caractéristique préférentielle de l'invention, la mousse polyuréthane comprend une charge particulaire inorganique dispersée, la concentration pondérale de ladite charge étant comprise entre 0.6 to 8% par rapport au poids de la mousse, de préférence entre 0.6 et 5 %.

Les mousses polyuréthannes de l'invention sont obtenues par réaction entre un composé comprenant au moins deux fonctions isocyanates, et un composé polyesterdiol. Avantageusement 5 et de manière usuelle, le composé isocyanate est un prépolymère comprenant des fonctions terminales isocyanates. Le rapport molaire entre les fonctions isocyanates et hydroxyles est compris entre 1.0 to 1.5 avantageusement entre 1.2 et 1.5.

A titre d'illustration, les composés isocyanates convenables pour l'invention peuvent être 10 aromatiques, cycliques saturés ou insaturés, aliphatiques. Les composés isocyanates préférés et habituellement utilisés dans la fabrication des mousses, notamment des mousses polyuréthannes, sont des prépolymères obtenus par réaction de polyesterpolyol ou polyétherpolyol avec deux molécules de diisocyanates. Dans ce cas, il est usuel d'appeler ces composés, des prépolymères isocyanates.

15

Les diisocyanates convenables notamment pour la fabrication des prépolymères isocyanates, comprennent les isocyanates aromatiques, tels que le toluène diisocyanate, le xylène diisocyanate, le polyméthylène polyphényle diisocyanate, les isocyanates cycliques saturés tels que le méthylène diphényl diisocyanate hydrogéné, le toluène diisocyanate hydrogéné, 20 l'isophorone diisocyanate, les diisocyanates aliphatiques, tels que l'hexaméthylène diisocyanate et la lysine diisocyanate.

Les prépolymères isocyanates préférés et habituellement utilisés sont ceux qui comprennent un segment souple formé par un polyoxyalkylène glycol qui a réagi avec du méthylènediphényle 25 diisocyanate. Un tel composé est notamment avantageux pour la fabrication d'une mousse de faible densité notamment les mousses de l'invention.

Les polyesterdiols convenables pour l'invention sont généralement obtenus par réaction entre des acides dicarboxyliques comprenant de 2 à 12 atomes de carbone préférentiellement de 4 à 6 30 atomes de carbone et au moins un diol.

Comme exemples d'acides dicarboxyliques, on peut citer les diacides aliphatiques tels que l'acide adipique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, les acides aromatiques tels que les acides phtaliques, isophtalique, téréphthalique, 35 naphténique. Ces diacides peuvent être utilisés individuellement ou en mélange.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le diacide utilisé est un mélange de diacides comprenant au moins 6 atomes de carbone, tel que l'acide adipique et au moins un diacide comprenant 5 atomes de carbone ou moins, avantageusement l'acide glutarique notamment le mélange d'acide adipique, d'acide succinique, d'acide glutarique.

5

Selon encore un mode de réalisation plus préféré de l'invention, les diacides utilisés pour la formation du polyesterdiol sont, avantageusement, constitués par un mélange d'acide adipique et d'un mélange de diacides appelés AGS obtenu comme sous-produit dans le procédé de fabrication de l'acide adipique par oxydation du cyclohexanol et/ou de la cyclohexanone et qui comprend de l'acide adipique, de l'acide succinique et de l'acide glutarique.

10

On peut également utiliser des dérivés de ces diacides tels que les diesters comprenant de 1 à 4 atomes de carbone pour le reste provenant de l'alcool, les anhydrides d'acide, les chlorures d'acide.

15

Comme diols convenables pour l'invention, on peut citer les glycols comprenant de 2 à 10 atomes de carbone, de préférence de 2 à 6 atomes de carbone tels que l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le 1,4-butanediol, le 1,5-pantanediol, le 1,6-hexanediol, le 1,10-décanediol, le 2,2-diméthyl-1,3-propanediol, le 1,3-propanediol, le dipropylène glycol, triméthylpropanol, le Bisphenol, l'1,1,3-triméthyl-triéthylènediol.

20

On peut également utiliser des esters de ces diols avec les diacides décrits ci-dessus, notamment ceux contenant de 4 à 6 atomes de carbone, les produits de condensation d'acides hydroxycarboxyliques tels que l'acide hydroxycaproïque, les produits de polymérisation des lactones tels que la caprolactone, les polyesterdiols particulièrement préférés pour l'invention sont les polyadipates d'éthanediol, les polyadipates de 1,4-butanediol, les polyadipates de 1,6-hexanediol-néopentyl glycol, les polyadipates de 1,6-hexanediol, les polyadipates de 1,4-butanediol, et les polycaprolactones. Ces polyesterdiols présentant avantageusement un poids moléculaire en nombre compris entre 5000 et 8000 sont préférés.

25

Selon une caractéristique préférée de l'invention, la mousse polyuréthane contient une charge inorganique particulière dispersée.

30

Comme charges particulières inorganiques convenables pour l'invention on peut citer à titre d'exemple, les charges présentant des particules de taille inférieure à 60 µm de préférence inférieure 20 µm et encore plus avantageusement inférieure à 10 µm.

35

Ainsi, on peut citer comme charges convenables pour l'invention, les poudres d'aluminosilicate, de silice, d'oxydes de titane, de talc, de kaolin ou de carbonate de calcium, par exemple.

Selon un mode préférentiel de l'invention, les silices sont les charges préférées et plus 5 particulièrement les silices notamment obtenues par précipitation.

Un autre objet de l'invention est un procédé de fabrication de mousse polyuréthannes comprenant une charge particulaire inorganique dispersée caractérisé en ce que les particules de 10 ladite charge inorganique sont préalablement dispersées dans le polyesterdiol, la mousse polyuréthanne étant obtenue par réaction entre un composé diisocyanate et un mélange d'une composition formée par une suspension de la dite charge particulaire dans un polyesterdiol en présence d'un catalyseur et d'un agent formateur de mousse présent en une quantité nécessaire pour obtenir la densité désirée.

Avantageusement, un agent extenseur de chaîne et des agents tensioactifs peuvent être ajoutés 15 au milieu réactionnel de formation de la mousse.

Selon une caractéristique préférentielle de l'invention, la suspension de particules de charge inorganique dans le polyesterdiol peut être obtenue par addition des dites particules dans le milieu réactionnel d'estérification du polyesterdiol ou dans le milieu réactionnel en début de l'étape de 20 polycondensation.

Ainsi, la charge inorganique peut être ajoutée directement dans le milieu, soit sous forme d'un prémélange avec le diol ou, selon le mode de réalisation préféré de l'invention, sous forme d'un prémélange avec au moins une partie des diacides.

Ainsi, par la mise en œuvre de ce procédé, on obtient une très bonne dispersion et suspension 25 des particules de charge inorganique dans le polyesterdiol et donc une très bonne dispersion dans la mousse polyuréthanne qui sera obtenue avec cette dispersion.

Selon une caractéristique préférée de l'invention, la concentration pondérale de charges 30 inorganiques dans le prémélange avec les diacides est comprise entre 2 % et 20 % de préférence entre 2 % et 12 %. La concentration de la charge inorganique dans le polyesterdiol est comprise entre 1 et 18 % en poids, de préférence entre 1 et 10% en poids..

De plus, le procédé de l'invention, notamment le procédé d'introduction de la charge inorganique 35 sous forme de mélange avec les diacides permet d'obtenir une dispersion stable. Il est donc

possible avec le procédé de l'invention, de préparer des dispersions à base de polyesterpolyol et de les stocker avant leur utilisation pour la fabrication de mousse polyuréthane.

Dans le mode de réalisation préféré de l'invention, le mélange de la charge avec les diacides peut 5 être obtenu par mélange des granulés ou poudres de diacides avec les particules de charge inorganique, à température ambiante, par exemple, ou à une température comprise entre la température ambiante et 120°C.

Il est également possible de réaliser un enrobage des particules de charge inorganique avec une 10 partie des diacides. Cet enrobage est obtenu par chauffage du mélange à une température supérieure à la température de fusion ou de ramollissement des diacides.

Dans ce mode de réalisation, l'enrobage des particules de charge inorganique est 15 avantageusement réalisé avec un diacide comprenant un nombre d'atomes de carbone inférieur à 5 comme l'acide glutarique ou un mélange de diacides contenant un diacide comprenant moins de 5 atomes de carbone tel que le mélange de diacides appelé AGS.

Il est également possible d'ajouter à ce mélange ou au polyesterdiol, d'autres additifs 20 habituellement utilisés dans la formulation des mousses polyuréthannes.

Le procédé décrit ci-dessus est particulièrement avantageux pour la fabrication des mousses polyuréthannes de l'invention, notamment pour obtenir un niveau de propriétés mécaniques et d'usage convenable pour les mousses de faible densité.

En effet, il est important pour obtenir un compromis de propriétés pour des mousses 25 polyuréthannes de densité inférieure à 0,3 g/cm<sup>3</sup> et notamment pour les mousses de densité inférieure à 0,25 g/cm<sup>3</sup>, d'utiliser des charges inorganiques de renfort réparties de manière uniforme dans la mousse.

En outre, l'utilisation d'un mélange de diacides comprenant un diacide de moins de 5 atomes de 30 carbone en mélange avec un diacide de plus de 5 atomes de carbone peut permettre d'améliorer certaines propriétés mécaniques de la mousse polyuréthane telles que, par exemple, l'elongation à la rupture, la dureté et la résistance à la déchirure des mousses. Cet effet est notamment intéressant et important pour compenser la diminution de l'elongation à la rupture générée par 35 l'addition d'une charge inorganique. On a pu constater qu'en présence d'un polyesterdiol obtenu à partir d'un mélange de diacides tel que décrit ci-dessus et pour un certain domaine de

concentration en charges inorganiques (concentration élevée) l'élongation à la rupture est augmentée.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, la charge inorganique est une silice amorphe, notamment celle obtenue par précipitation. Ces silices se présentent sous forme de particules agrégées de taille ou diamètre avantageusement inférieure à 50 µm.

Les silices précipitées sont préférées car elles peuvent se présenter sous forme de particules agglomérées formant des granulés de taille d'au moins 50µm ou supérieur à 150µm. Ces 10 agglomérats se désagrègent facilement sous l'action de force d'agitation ou de cisaillement pour donner des particules de taille inférieure à quelques microns, par exemple inférieure à 5 µm, notamment lors du mélange avec les diacides ou les polyols.

Ces agglomérats peuvent se présenter sous forme de billes ou granulés sensiblement sphériques, obtenues par exemple par atomisation, comme décrit dans le brevet européen n ° 0018866. Cette 15 silice est commercialisée sous une appellation générique de MICROPERLE. De telles silices qui présentent des propriétés remarquables de coulabilité, de dispersabilité et une capacité d'imprégnation élevée sont notamment décrites dans les brevets européens 966207, 984773, 520862 et les demandes internationales WO95/09187 et WO95/09128.

D'autres types de silices peuvent convenir à l'invention, comme celles décrites dans la demande 20 de brevet français n°01 16881 qui sont des silices pyrogénées ou des silices partiellement déshydroxylées par calcination ou traitement de surface.

Ces exemples de silices utilisées comme substrat minéral solide ne sont décrits qu'à titre indicatif et comme modes de réalisation préférés. On peut également utiliser d'autres silices obtenues par d'autres procédés présentant des propriétés de porosité et de dispersabilité convenables pour 25 réaliser l'invention.

La quantité de charge inorganique dans la suspension dans le polyesterdiol ou en mélange avec les diacides est choisie en fonction de la concentration en charge inorganique désirée dans la mousse polyuréthane.

Selon un autre objet de l'invention, les polyesterdiols contenant une charge inorganique sont 30 obtenus selon un procédé de fabrication comprenant deux étapes, une première étape d'estérification et une seconde étape de polycondensation.

L'étape d'estérification est réalisée en mélangeant les diacides avec des diols, par exemple un mélange d'éthylène glycol et diéthylène glycol avec un rapport molaire diol/diacide compris entre 1,2 et 1,5.

La température de réaction dans cette première étape est augmentée progressivement au cours de l'avancement de la réaction. A titre d'exemple, le début de la réaction est effectué à une température de 160 °C pour arriver à une température de 220°C en fin de réaction.

Selon l'invention, les diacides sont avantageusement ajoutés en mélange avec la charge 5 inorganique.

La seconde étape de polycondensation est mise en œuvre avec addition d'un catalyseur tel que le titanate de tétrabutyle (TBT) à une concentration pondérale comprise avantageusement entre de 0.001% et 0.010 % par rapport au poids de diacides engagés. La température de polymérisation est de 200 °C sous une pression comprise entre 10 et 20 mbar.

10 Le polyesterdiol obtenu est caractérisé par l'indice d'hydroxyle ( $I_{OH}$ ) correspondant au nombre de mg de potasse par gramme de polyol pour transformer les fonctions hydroxyles en alcoolate et l'indice d'acide ( $I_A$ ) qui représente le nombre de mg de KOH nécessaire pour neutraliser 1 g de polyol.

Le polyesterdiol est également caractérisé par la viscosité ainsi que par son poids moléculaire.

15 Avantageusement, un additif limitant ou empêchant l'hydrolyse des fonctions esters est ajouté dans les polyesterdiols, tels que des carboimides comme les cyanamides; l'hydrogène cyanamide ; les carbimides; les cyanogènaminides; les amidocyanogènes.

Il peut être également avantageux d'ajouter dans les polyesterdiols, des additifs stabilisants contre les UV tels que les amines encombrées, des antioxydants des agents ignifugeants ou analogues.

20 Les polyuréthannes de l'invention sont obtenus selon les procédés classiques et usuels. Ainsi, les polyesterdiols de l'invention sont mélangés avec un agent extenseur de chaîne, des agents tensio-actifs tels que, par exemple, les composés commercialisés par la société RHODIA sous les dénominations commerciales Rhodorsil SP3301 and SP3300, et le composé diisocyanate, en présence d'un agent formateur de mousse ou porogène et un catalyseur.

25 Comme agent formateur de mousse, l'eau, les hydrocarbures, les chlorofluorocarbures, les fluorocarbures hydrogénés, le gaz carbonique peuvent être utilisés seuls ou en mélange. L'eau est l'agent formateur de mousse ou porogène préféré.

Comme catalyseurs convenables pour l'invention on peut citer les amines tertiaires tels que la 1,4 diazabicyclo-(2, 2, 2)-octane N, N, N', N' – tétraméthylhexaméthylinediamine;

30 N, N, N', N' – tétraméthylpropylène diamine; N, N, N', N', N" – pentaméthyldiéthylénetriamine; triméthylaminoéthylpipérazine; N, N – diméthylcyclohexylamine; N, N – diméthylbenzylamine; N – méthylmorpholine; N – éthylmorpholine; triéthylamine; tributylamine; bis(diméthylaminoalkyl) pipérazines; N, N, N', N' – tétraméthyléthylénediamine; N, N, déthylbenzylamine, bis(N, N, diéthylaminoalkyl)adipate ; N, N, N', N' tétraméthyl – 1,3 butanediamine; N, N, diméthyl –  $\beta$  - phényléthyldiamine, 1,2 - diméthyl imidazole; 2 – méthylimidazole et analogue. D'autres catalyseurs peuvent être utilisés tels que les composés organométalliques comme le dilaurate de dibutyl étain, oléate d'étain, le naphténate de cobalt, le naphténate de plomb.

D'autres additifs tels des pigments, des agents de coloration, des antioxydants peuvent être ajoutés.

Le mélange est injecté dans un moule pour former la mousse polyuréthane et obtenir un article à la forme désirée tel que des semelles, par exemple.

5 En réglant la quantité d'agent formateur de mousse, par exemple la quantité d'eau, il est possible d'obtenir des mousse de différentes densités par exemple comprises entre 0,1 et 0,3 g/cm<sup>3</sup>, avantageusement comprise entre 0,1 et 0,25 g/cm<sup>3</sup>, et encore plus avantageusement comprise entre 0,15 et 0,23 g/cm<sup>3</sup>.

10 L'invention permet d'obtenir notamment des mousse polyuréthane de faible densité par exemple de l'ordre de 0,2 g/cm<sup>3</sup> conduisant à des articles présentant des propriétés mécaniques et de confort convenables pour des applications comme les semelles de chaussure. Ces propriétés sont notamment convenables pour la fabrication des semelles intermédiaires ou internes (midsoles) pour chaussures de sport, chaussures de femme ou autres types de chaussures.

15 Les compositions de l'invention permettent d'obtenir des articles présentant notamment des propriétés de rebond et de résistance à la déchirure élevées ainsi qu'un niveau de dureté permettant la réalisation de semelles intermédiaires pour les chaussures, notamment les chaussures de sport.

20 La propriété de rebond est évaluée par la détermination de la résilience à l'impact ou le rebond, déterminée par la hauteur de rebond d'une bille tombant sur la surface de la mousse. Cette caractéristique est exprimée en % correspondant à la hauteur de rebond par rapport à la hauteur de chute de la bille.

Ces semelles permettent d'améliorer le confort des chaussures, avec un poids de semelle équivalent à celui des semelles réalisées en EVA.

25 De plus, les semelles obtenues avec les compositions de l'invention présentent des durées de vie améliorées car les propriétés de résistance au vieillissement et à la fatigue de la mousse polyuréthane par rapport aux semelles en EVA limitent la détérioration de la semelle.

Ces avantages et propriétés apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous à titre indicatif uniquement

30

Exemples 1 comparatifs :

Un essai de réalisation d'une mousse polyuréthane à partir des formulations commercialisées par la société DOW CHEMICALS sous la dénomination VORALAST GF422 pour le polyol et VORALAST GS 749 pour le prépolymère diisocyanate a été entrepris.

35 La mousse polyuréthane est obtenue en mélangeant les produits listés dans le tableau I selon les proportions en poids indiquées.

Tableau I

Produit	Mousse densité normale (g) essai 1	Mousse faible densité (g) essai 1a
Polyol	100	100
Extenseur de chaîne (MEG)	14	8.17
Agent formateur de mousse (eau)	0.1	0.64
Catalyseur	1.2	1.57
Tensio actif	0.2	0.47
Prepolymère isocyanate	129.3	124.0
Rapport molaire NCO/OH	1.128	1.124

Les propriétés des mousses obtenues déterminées selon les méthodes normalisées décrites  
5 précédemment sont indiquées dans le tableau II suivant :

Tableau II

Essai	Densité apparente (g/cm <sup>3</sup> )	Dureté (Ascher C)	Contrainte à la rupture en traction kg/cm <sup>2</sup>	Allongement à la rupture %	Résistance à la déchirure kg/cm
1	0,35	64	24,6	284	6,4
1a	0,20	31	13	289	5,1

Ces essais montrent clairement l'effet sur les propriétés mécaniques d'une baisse de densité  
10 d'une mousse polyuréthane quand les composés utilisés pour former cette mousse sont  
identiques, notamment une très forte baisse de la dureté.

### Exemples 2

Une mousse polyuréthane a été obtenue en utilisant comme polyol, un polyesterdiol préparée  
15 selon le mode opératoire suivant et comme prépolymère diisocyanate, le prépolymère de  
l'exemple 1 :

Dans une première étape de l'acide adipique mélangé avec 6 % de silice est ajouté à un mélange  
d'éthylène glycol (MEG) et de diéthylène glycol (DEG) contenant 70% en poids de MEG.

20 Le rapport molaire entre les alcools et le diacide est compris entre 1,2 et 1,5.

La réaction est réalisée en chauffant le mélange à 160°C pendant 1 heure puis en élévant la température par palier de 15°C jusqu'à 215°C. Cette réaction est réalisée sous atmosphère inerte, par exemple d'azote.

5 L'esterifiat obtenu est polycondensé dans une seconde étape après addition de titanate de tétrabutyle (TBT) à une concentration en poids de 0,003% par rapport à la quantité de diacides ajoutée.

La polymérisation est réalisée à 200 °C sous pression réduite de 15-18 mbar.

Le polyesterpolyol obtenu est caractérisé par l'indice OH ( $I_{OH}$ ), l'indice d'acide ( $I_A$ ) et la viscosité.

10 Le mélange acide adipique/silice est obtenu par mélange de granulés d'acide adipique avec une poudre de silice commercialisée par la société Rhodia sous la dénomination commerciale TIXOSIL 365.

Deux essais sont réalisés avec une concentration en silice dans l'acide adipique différente:

Exemple 2A : 6% en poids de silice dans le mélange acide adipique/silice

15 Exemple 2B : 9% en poids de silice dans le mélange acide adipique/silice.

Les caractéristiques des polyesters polyols obtenus sont :

Exemple 2A :

- ADOH/SiO<sub>2</sub> (rapport massique): 94/06
- MEG/DEG (rapport molaire): 70/30
- $I_{OH}$  : 58.5mg de KOH/g polyol
- $I_A$  : 1.0 mg de KOH/g polyol
- Viscosité : 8000mPa.s à 35°C

25 Exemple 2B

- ADOH/SiO<sub>2</sub> (rapport massique): 91/09
- MEG/DEG (rapport molaire): 70/30
- $I_{OH}$  : 51.7 mg de KOH/g polyol
- $I_A$  : 0.90 mg de KOH /g polyol
- Viscosité : 11070 mPa – s à 35°C

Les mousses polyuréthane ont été obtenues en mettant en œuvre les composés et proportions indiqués dans le tableau III ci-dessous :

TABLEAU III

Produits	Proportion (g)
Polyol	100
Extenseur de chaîne (Ethylène glycol)	8.83
Eau	1.23
catalyseurs	2.6
Tensio actif	1.3
Prépolymère isocyanate	167
Rapport molaire NCO/OH	1.414

Les propriétés des mousses obtenues sont :

5

Exemple 2A :

- Densité :  $0.21 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$
- Dureté (Ascher C) :  $49 \pm 1$
- Contrainte à la rupture en traction :  $26.6 \pm 1.1 \text{ kg/cm}^2$
- 10 ➤ Allongement à la rupture :  $280 \pm 8 \%$
- Contrainte à la rupture en propagation de la déchirure :  $2.34 \pm 0.17 \text{ kg/cm}$
- Résistance à la déchirure :  $9.9 \pm 0.5 \text{ kg/cm}$
- Résistance à la déformation (compression set) :  $3.8 \pm 0.4\%$

15 Exemple 2B

- Densité :  $0.20 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$
- Dureté (Ascher C) :  $52 \pm 1$
- Contrainte à la rupture en traction :  $24.23 \pm 1.60 \text{ kg/cm}^2$
- Allongement à la rupture :  $218 \pm 11\%$
- 20 ➤ Résistance à la propagation de la déchirure :  $2.54 \pm 0.14 \text{ kg/cm}$
- Résistance à la déchirure :  $9.50 \pm 0.40 \text{ kg/cm}$
- Résistance à la déformation (compression set) :  $3.0 \pm 0.5 \%$

Exemples 3 :

25

les exemples 3a et 3b sont obtenus en utilisant respectivement un mélange acides/silice contenant d'une part de l'acide adipique et 6 % en poids de silice et d'autre part un mélange

contenant de l'acide adipique, 6 % en poids d'un mélange de diacides dénommés AGS et 6 % en poids de silice.

Les caractéristiques des polyesterdiols obtenus sont :

5

Exemple 3A :

- ADOH/SiO<sub>2</sub> (rapport massique): 94/06
- MEG/DEG (rapport molaire): 70/30
- I<sub>OH</sub>: 57.7mg de KOH/g polyol
- 10 ➤ I<sub>A</sub> : 0.78mg de KOH/g polyol
- Viscosité : 7440mPa.s à 35°C

Exemple 3B

- ADOH/SiO<sub>2</sub>/AGS (rapport massique): 88/06/06
- 15 ➤ MEG/DEG (rapport molaire): 70/30
- I<sub>OH</sub>: 54.7mg de KOH/g polyol
- I<sub>A</sub> : 0.70mg de KOH/g polyol
- Viscosité : 8040 mPa.s à 35°C

20 La mousse polyuréthane obtenue selon les indications données dans le tableau III présente les propriétés suivantes :

Exemple 3A

25 Densité : 0,20 ± 0.01 g/cm<sup>3</sup>  
Dureté (Ascher C) : 46 ± 3  
Contrainte à la rupture en traction : 24.00 ± 3.30kg/cm<sup>2</sup>  
Allongement à la rupture : 252 ± 29 %  
Résistance à la propagation de la déchirure : 2.63 ± 0.30 Kg/cm  
30 Résistance à la déchirure : 10,5 ± 0.7 kg/cm  
Résistance à la déformation (compression set) : 3.3 ± 0.6%

Exemple 3B

35 Densité : 0,20 ± 0.01g/cm<sup>3</sup>  
Dureté (Ascher C) : 48 ± 3

Contrainte à la rupture en traction :  $24.10 \pm 2.30 \text{ kg/cm}^2$

Allongement à la rupture :  $280 \pm 23\%$

Résistance à la propagation de la déchirure :  $2.9 \pm 0.26 \text{ Kg/cm}$

Résistance à la déchirure :  $10.2 \pm 0.8 \text{ kg/cm}$

5 Résistance à la déformation (compression set) :  $4.9 \pm 0.4 \%$

#### Exemples 4

les exemples 4a et 4b sont obtenus en utilisant respectivement un mélange acides/silice contenant de l'acide adipique, 6 % en poids d'un mélange de diacides dénommés AGS et 6 % en 10 poids de silice. Le mélange utilisé dans l'exemple 4a est obtenu par un mélange mécanique des différents composants.

Le mélange utilisé pour la réalisation de l'exemple 4b est obtenu par enrobage de la charge inorganique par le mélange de diacides AGS et mélange physique avec l'acide adipique.

15 Les caractéristiques des polyesters polyols obtenus sont :

#### Exemple 4A :

- ADOH/SiO<sub>2</sub>/AGS (rapport massique): 88/06/06
- MEG/DEG (rapport molaire): 70/30
- 20 ➤ I<sub>OH</sub> : 54.7mg de KOH/g polyol
- I<sub>A</sub> : 0.70mg de KOH/g polyol
- Viscosité : 8040 mPa.s à 35°C

25 Exemple 4B

- ADOH/SiO<sub>2</sub>/AGS (rapport massique): 88/06/06
- MEG/DEG (rapport molaire): 70/30
- I<sub>OH</sub> : 51.8 mg de KOH/g polyol
- I<sub>A</sub> : 0.70mg de KOH/g polyol
- 30 ➤ Viscosité : 10850 mPa.s à 35°C

La mousse polyuréthane obtenue selon les indications données dans le tableau III présente les propriétés suivantes :

35 Exemple 4A

Densité :  $0,20 \pm 0.01\text{g/cm}^3$

Dureté (Ascher C) :  $48 \pm 3$

Contrainte à la rupture en traction :  $24.10 \pm 2.30\text{kg/cm}^2$

Allongement à la rupture :  $280 \pm 23\%$

5 Résistance à la propagation de la déchirure :  $2.9 \pm 0.26\text{Kg/cm}$

Résistance à la déchirure :  $10,2 \pm 0.8 \text{ kg/cm}$

Résistance à la déformation (compression set) :  $4.9 \pm 0.4 \%$

#### Exemple 4B

10

Densité :  $0,20 \pm 0.01\text{g/cm}^3$

Dureté (Ascher C) :  $52 \pm 2$

Contrainte à la rupture en traction :  $23.00 \pm 1.70\text{kg/cm}^2$

Allongement à la rupture :  $293 \pm 23\%$

15 Résistance à la propagation de la déchirure :  $2.83 \pm 0.34\text{Kg/cm}$

Résistance à la déchirure :  $10,1 \pm 0.7 \text{ kg/cm}$

Résistance à la déformation (compression set) :  $5.6 \pm 0.8\%$

1

## Revendications

1. Mousse polyuréthane flexible obtenue par réaction entre un polyesterpolyol et un diisocyanate caractérisée en ce qu'elle présente une densité déterminée selon la norme ASTM D3574(A) inférieure à 0,3 g/cm<sup>3</sup>, une dureté mesurée selon la norme NBR 14455 (Ascher C) supérieure ou égale à 45, et une déformation permanente sous charge (Compression set) déterminée selon la norme ASTM D 395 (B) inférieure ou égale à 12 %.
- 10 2. Mousse selon la revendication 1, caractérisée en ce que la densité est comprise entre 0,1 g/cm<sup>3</sup> et 0,25/cm<sup>3</sup>, de préférence comprise entre 0,15 g/cm<sup>3</sup> et 0,23g/cm<sup>3</sup>.
- 15 3. Mousse selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle présente une résistance à la déchirure, mesurée selon la norme ASTM D 3574 (F), supérieure ou égale à 2.5 kg/cm.
- 20 4. Mousse selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle présente une contrainte à la rupture en traction, mesurée selon la norme ASTM D 412, supérieure ou égal à 18 kg/cm<sup>2</sup>.
5. Mousse selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle présente un allongement à la rupture, mesurée selon la norme ASTM D 412 (C) supérieure ou égale à 250%.
- 25 6. Mousse selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle présente un retrait au cours du moulage déterminé selon la norme selon la norme SATRA TM 70, inférieur ou égal à 1.0%.
- 30 7. Mousse selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient une charge particulaire inorganique dispersée à une concentration pondérale comprise entre 0.8 % et 8 % par rapport au poids total de la mousse.
8. Mousse selon la revendication 3, caractérisé en ce que les particules de charge inorganique ont une taille moyenne inférieure à 60 µm.
- 35 9. Mousse selon la revendication 8, caractérisée en ce que la taille moyenne des particules est inférieure à 20µm, de préférence inférieure à 10µm.

10. Mousse selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisée en ce que la charge inorganique est choisie dans le groupe comprenant les alumina-silicates, les silices, les oxydes de titane, le talc, le carbonate de calcium, mica, kaolin.

5

11. Mousse selon la revendication 10, caractérisée en ce que la charge inorganique est une silice de précipitation.

10. 12. Mousse selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polyester polyol est obtenu par réaction entre un diol et un diacide ou un mélange de diacides comprenant au moins de l'acide adipique et au moins un diacide comprenant 5 atomes de carbone ou moins.

15. 13. Mousse selon la revendication 12, caractérisée en ce que le diacide comprenant moins de 5 atomes de carbone est l'acide glutarique.

15

14. Procédé de fabrication de mousse polyuréthane selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il consiste, dans un procédé d'extrusion réactive à alimenter un composé diisocyanate, une composition formée par une suspension de charges inorganiques dans un polyesterdiol, d'un catalyseur et un agent formateur de mousse, ledit agent formateur de mousse étant présent à une quantité nécessaire pour obtenir la densité désirée.

20

25. 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisée en ce que la composition formée par une suspension de charges inorganiques dans un polyesterdiol est obtenue par réaction d'un composé diol avec au moins un diacide dans une étape d'estérification, suivi d'une polycondensation jusqu'au degré de polymérisation désiré, le diacide étant de l'acide adipique, et en ce que la charge inorganique est dispersée ou alimentée dans le milieu réactionnel soit avant l'étape d'estérification soit en début d'étape de polymérisation.

25

30. 16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le diacide est un mélange d'acide adipique et de diacides comprenant 5 atomes de carbone ou moins.

35. 17. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le diacide est un mélange d'acide adipique, d'acide succinique et d'acide glutarique.

35

18. Procédé selon les revendications 15 à 17, caractérisé en ce que le diacide est un mélange d'acide adipique et d'AGS.

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que la concentration en acide adipique dans le mélange d'acide est comprise entre 2 % et 20 % en poids.
20. Procédé selon l'une des revendications 14 à 19, caractérisé en ce que la charge inorganique 5 est ajoutée dans le milieu d'estérification en mélange avec au moins une partie des diacides.
21. Utilisation d'une mousse polyuréthane selon d'une des revendications 1 à 13 pour la fabrication d'articles moulés.
- 10 22. Utilisation de mousse polyuréthane selon l'une des revendications 1 à 13 pour la fabrication de semelle interne et/ou intermédiaire pour chaussure.
23. Semelle intermédiaire pour chaussure obtenue par moulage d'une mousse polyuréthane selon l'une des revendications 1 à 13.
- 15 24. chaussure comprenant au moins une partie de la semelle en mousse polyuréthane selon l'une des revendications 1 à 13.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/002055

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08G18/66 C08G18/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/122929 A1 (LUNT MICHAEL ET AL) 5 September 2002 (2002-09-05) paragraphs '0046!, '0049!, '0059!; table 2 ----- EP 1 225 199 A (BAYER ANTWERPEN NV) 24 July 2002 (2002-07-24) paragraphs '0018!, '0019!; example 6	1-11,14, 21-24
X	WO 00/50485 A (HUNTSMAN ICI CHEM LLC ;LIN NAI WEN (US); JOSHI RAVI R (US)) 31 August 2000 (2000-08-31) page 10, line 34 - page 11, line 4 page 11, line 18 - page 12, line 5 page 13, lines 1-26 claim 3 ----- -/-	1-14, 21-24

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 January 2005

Date of mailing of the International search report

28/01/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lanz, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/002055

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 926 173 A (WITCO) 30 June 1999 (1999-06-30) paragraphs '0011!, '0015! -----	1-11,14, 21-24
X	US 5 210 127 A (MECKEL WALTER ET AL) 11 May 1993 (1993-05-11) example 6 -----	1-11,14, 21-24
X	EP 0 795 572 A (KAO CORP) 17 September 1997 (1997-09-17) page 6, lines 1,2; tables 1,2 -----	1-6, 21-24

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/002055

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 2002122929	A1 05-09-2002	CN 1406258 T		26-03-2003
		EP 1358240 A1		05-11-2003
		JP 2004516369 T		03-06-2004
		WO 02051902 A1		04-07-2002
EP 1225199	A 24-07-2002	US 2002132870 A1		19-09-2002
		AU 1021802 A		25-07-2002
		BR 0200091 A		22-10-2002
		CA 2367077 A1		18-07-2002
		EP 1225199 A1		24-07-2002
		HU 0200183 A2		28-11-2002
		JP 2002241462 A		28-08-2002
		PL 351735 A1		29-07-2002
		SK 422002 A3		01-07-2003
WO 0050485	A 31-08-2000	AU 3601600 A		14-09-2000
		BR 0008433 A		29-01-2002
		CA 2361104 A1		31-08-2000
		WO 0050485 A1		31-08-2000
		US 2002040071 A1		04-04-2002
EP 0926173	A 30-06-1999	FR 2773163 A1		02-07-1999
		AU 753689 B2		24-10-2002
		AU 9819698 A		15-07-1999
		BR 9805688 A		11-04-2000
		CA 2256973 A1		26-06-1999
		EP 0926173 A1		30-06-1999
		JP 11315154 A		16-11-1999
		ZA 9811797 A		22-06-1999
US 5210127	A 11-05-1993	DE 4135475 A1		29-04-1993
		DE 4209709 A1		30-09-1993
		CA 2081542 A1		29-04-1993
		EP 0539802 A1		05-05-1993
		JP 5230163 A		07-09-1993
		MX 9205999 A1		01-05-1993
EP 0795572	A 17-09-1997	CN 1166502 A ,B		03-12-1997
		DE 69709969 D1		14-03-2002
		DE 69709969 T2		12-09-2002
		EP 0795572 A2		17-09-1997
		JP 3100349 B2		16-10-2000
		JP 9302065 A		25-11-1997
		US 5821554 A		13-10-1998

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR2004/002055

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C08G18/66 C08G18/42

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2002/122929 A1 (LUNT MICHAEL ET AL) 5 septembre 2002 (2002-09-05) alinéas '0046!, '0049!, '0059!; tableau 2 ----- EP 1 225 199 A (BAYER ANTWERPEN NV) 24 juillet 2002 (2002-07-24) alinéas '0018!, '0019!; exemple 6 ----- WO 00/50485 A (HUNTSMAN ICI CHEM LLC ;LIN NAI WEN (US); JOSHI RAVI R (US)) 31 août 2000 (2000-08-31) page 10, ligne 34 – page 11, ligne 4 page 11, ligne 18 – page 12, ligne 5 page 13, ligne 1-26 revendication 3 ----- -/-	1-11, 14, 21-24
X		1-11, 14, 21-24
X		1-14, 21-24

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt International ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt International, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt International ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 janvier 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28/01/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Lanz, S

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Demande Internationale No

PCT/FR2004/002055

**C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 926 173 A (WITCO) 30 juin 1999 (1999-06-30) alinéas '0011!, '0015! -----	1-11, 14, 21-24
X	US 5 210 127 A (MECKEL WALTER ET AL) 11 mai 1993 (1993-05-11) exemple 6 -----	1-11, 14, 21-24
X	EP 0 795 572 A (KAO CORP) 17 septembre 1997 (1997-09-17) page 6, ligne 1,2; tableaux 1,2 -----	1-6, 21-24

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs

: membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2004/002055

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 2002122929	A1	05-09-2002	CN EP JP WO	1406258 T 1358240 A1 2004516369 T 02051902 A1		26-03-2003 05-11-2003 03-06-2004 04-07-2002
EP 1225199	A	24-07-2002	US AU BR CA EP HU JP PL SK	2002132870 A1 1021802 A 0200091 A 2367077 A1 1225199 A1 0200183 A2 2002241462 A 351735 A1 422002 A3		19-09-2002 25-07-2002 22-10-2002 18-07-2002 24-07-2002 28-11-2002 28-08-2002 29-07-2002 01-07-2003
WO 0050485	A	31-08-2000	AU BR CA WO US	3601600 A 0008433 A 2361104 A1 0050485 A1 2002040071 A1		14-09-2000 29-01-2002 31-08-2000 31-08-2000 04-04-2002
EP 0926173	A	30-06-1999	FR AU AU BR CA EP JP ZA	2773163 A1 753689 B2 9819698 A 9805688 A 2256973 A1 0926173 A1 11315154 A 9811797 A		02-07-1999 24-10-2002 15-07-1999 11-04-2000 26-06-1999 30-06-1999 16-11-1999 22-06-1999
US 5210127	A	11-05-1993	DE DE CA EP JP MX	4135475 A1 4209709 A1 2081542 A1 0539802 A1 5230163 A 9205999 A1		29-04-1993 30-09-1993 29-04-1993 05-05-1993 07-09-1993 01-05-1993
EP 0795572	A	17-09-1997	CN DE DE EP JP JP US	1166502 A ,B 69709969 D1 69709969 T2 0795572 A2 3100349 B2 9302065 A 5821554 A		03-12-1997 14-03-2002 12-09-2002 17-09-1997 16-10-2000 25-11-1997 13-10-1998